

# Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-hBN 复相陶瓷在氢氟酸和冰晶石熔盐中的腐蚀行为研究

张昌松, 刘强\*, 陈威  
(陕西科技大学机电工程学院, 西安 710021)

**摘要** 利用热压烧结工艺制备了不同 hBN 含量的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-hBN 复相陶瓷, 研究了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷和 hBN 质量分数为 10% 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-hBN 复相陶瓷, 在 40℃ 不同摩尔浓度的 HF 溶液和 850℃ 冰晶石熔盐中的腐蚀行为。实验结果表明: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基陶瓷在酸和熔盐中腐蚀时, 都表现为失重现象。其中, 在 HF 溶液中的腐蚀格外严重, 随着腐蚀液浓度的升高, 腐蚀速率逐渐增大, 失重愈发明显, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-10%hBN 复相陶瓷较 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷腐蚀严重; 在冰晶石熔盐中的腐蚀, 前 20h 时 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-10%hBN 复相陶瓷的腐蚀速率远高于 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷, 当 20h 后 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷腐蚀速率逐渐超过 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-10%hBN 复相陶瓷, 最终的腐蚀速率表现为 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-10%hBN 复相陶瓷高于 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷。腐蚀失重原因归为两点: 腐蚀试样本身的致密度和原始形貌; 腐蚀试样本身 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的含量。

**关键词:** 复相陶瓷, 腐蚀行为, 浸泡腐蚀, 氢氟酸, 冰晶石熔盐

中图分类号: TQ174.1

## Corrosion Behavior of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-hBN Composite Ceramics in HF Solutions and Cryolite MoltenSalt

ZHANG Changsong, LIU Qiang\*, CHEN Wei

(College of Mechanical and Electrical Engineering ,Shaan xi University of Science & Technology , Xi'an 710021,China)

**Abstract** Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-hBN composite ceramics with different hBN content were prepared by hot pressing sintering process. The corrosion behavior of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-hBN composite ceramics with hBN weight fraction of 10% in 40℃ HF solution with various molarities and 850℃ cryolite molten salt were researched. The results show that that the corrosion of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics in acid, and molten salt were showed weightlessness. Among them, the corrosion in HF solution was particularly serious, with the increase of the concentration of the corrosion solution, the corrosion rate gradually increased, the weight loss was more obvious, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-10%hBN ceramics are more serious corrosion of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics; The corrosion in cryolite molten salt, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-10%hBN ceramics corrosion rate is much higher than Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic before the 20h, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics corrosion rate gradually over Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-10%hBN ceramics after 20h, the final corrosion rate were performed for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-10%hBN density ceramics than Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics. The causes of corrosion weight loss are classified as two points: the and the original morphology of the corroded sample; the content of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the corrosion

定稿日期: 2016-7-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51405278); 陕西省教育厅专项科研计划项目 (14JK1082); 陕西科技大学引进博士科研启动基金(BJ11-01); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目 (2015JM5242)

作者简介: 张昌松(1976 年生), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 先进电子材料制备工艺研究

通讯作者: 刘强(1991 年生), 男, 硕士生, 研究方向: 先进电子材料制备工艺研究, Tel:18392865189, E-mail: liuqiangdzyx@126.com

sample.

**Keywords:** composite ceramics, corrosion behavior, immersion corrosion, HF solution, cryolite molten salt

## 1 前言

热压烧结氮化硅具有高强度、高硬度、耐高温、良好的化学稳定性等优异性能,并且耐高温化学腐蚀性能良好,是一种惰性材料,在化工、石油等领域中作为机械密封件、轴承、热交换器材料等<sup>[1,2,12]</sup>。磁力驱动泵作为泵的一种,是将永磁联轴器的工作原理应用于离心泵的新产品,适于输送不含颗粒的有毒有害、易燃易爆、强腐蚀性和贵重的液体,其中强腐蚀性的液体对轴承耐腐蚀性能要求较高,氮化硅陶瓷滚动轴承以其优良的耐腐蚀性能广泛应用于磁力驱动泵<sup>[3,4]</sup>。关于氮化硅陶瓷在强酸中腐蚀行为做了大量的研究,早在 20 世纪 80 年代, Sato<sup>[5,6]</sup>率先研究了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷在氢氟酸中的腐蚀行为,随后又有学者研究了盐酸<sup>[7]</sup>、硫酸<sup>[8-10]</sup>、硝酸<sup>[7]</sup>以及碱<sup>[11]</sup>对氮化硅的腐蚀行为,其中氢氟酸对氮化硅腐蚀性最强,硫酸次之,盐酸和硝酸以及碱最弱。然而,关于对热压  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -hBN 复相陶瓷在氢氟酸溶液中的腐蚀行为,以及在相同试验条件下将其与氮化硅陶瓷耐氢氟酸腐蚀进行对比研究的较少;同时,氮化硅复合材料常作为熔盐电解法制备铝的反应容器内壁,不可避免的要受到熔融冰晶石的腐蚀<sup>[12]</sup>,关于  $\beta$ -Sialon/SiC 复合材料<sup>[13,14]</sup>,碳化硅<sup>[15]</sup>,氮化硅结合碳化硅材料<sup>[16-18]</sup>在冰晶石腐蚀行为已有报道,目前尚未报道氮化硅陶瓷和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -hBN 复相陶瓷在熔融冰晶石中的腐蚀。

随着六方氮化硼(h-BN)的引入,氮化硅基复合陶瓷在某些苛刻环境中工作时,是否会发生腐蚀,腐蚀规律如何,现有文献对此报道较少。本文以热压烧结获得的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷和氮化硼质量分数为 10%的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -hBN 复合陶瓷为研究对象,主要研究两种陶瓷在 40℃不同摩尔浓度的 HF 溶液和 850℃冰晶石熔盐中的腐蚀行为,明确  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -hBN 复相陶瓷在酸和熔盐腐蚀环境中的腐蚀规律和耐腐蚀性。

## 2 实验方法

将纳米  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、纳米 hBN 粉末,以及烧结助剂  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末按一定比例混合,装入塑料球磨罐中,以无水乙醇球磨介质、 $\text{ZrO}_2$  为磨球,粉体、介质、磨球三者比例为 1: 5: 5,球磨 5h,旋转干燥箱干燥 120min,过 150 目筛得到  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /hBN 复合粉体。再将复合粉末装入铺有石墨纸的石墨模具中,放入真空热压烧结炉中升温至 1800℃、压力为 30MPa、保温 30min,制得  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -hBN 复合陶瓷,再经金刚石磨床粗磨、精磨,最后利用金刚石切割机将  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -hBN 复合陶瓷切割成 3mm×4mm×15mm 规格的试样,本实验中主要研究了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 两种组分的陶瓷材料,表 1 为两种陶瓷材料组分配比和力学性能,图 1 为两种陶瓷未腐蚀表面形貌及  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷表面气孔孔径尺寸统计结果(取样 50 个气孔)。

表 1  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /hBN 陶瓷组分配比和力学性能

Table 1 The components and mechanical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /hBN ceramics

Number	Components/(wt%)	Density/ g·cm <sup>-3</sup>	Flexural strength/MPa	Vickers hardness/GPa	Fracture toughness/MPa·m <sup>1/2</sup>
SN0	90%Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +0%hBN+4%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +6%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.20	818	14.9	7.36
SN10	80%Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +10%hBN+4%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +6%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.04	717	12.4	6.58

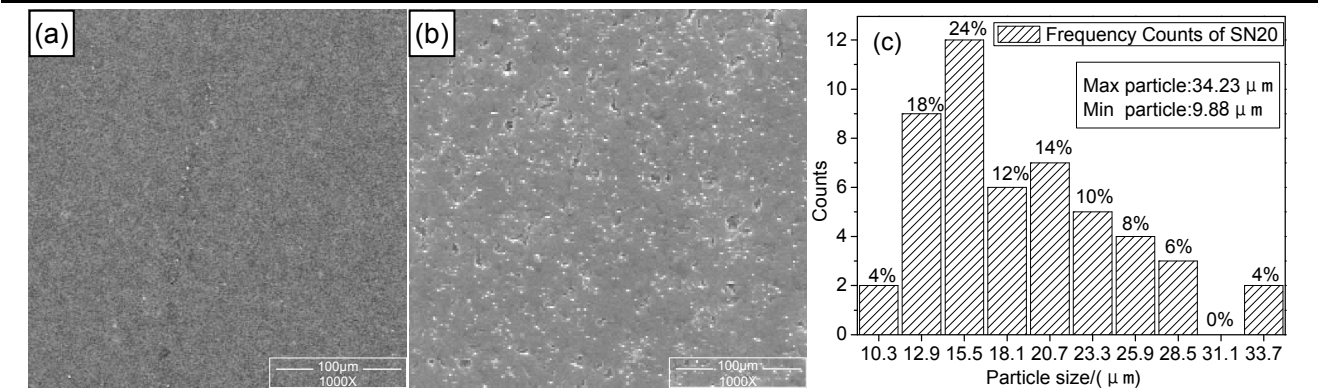


图 1 未腐蚀试样表面形貌和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-10%hBN 陶瓷表面气孔孔径统计结果

Fig.1 The surface morphology of uncorroded specimens (a) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic (b) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-10%hBN composite ceramic (c) statistical results of pore diameter on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-10%hBN ceramic surface

实验中主要用到的腐蚀介质是 HF 溶液、和冰晶石电解质熔盐。其中 HF 溶液分 1mol/L、5mol/L、10mol/L3 种摩尔浓度，冰晶石电解质由 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>、5%CaF<sub>2</sub>、5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（质量分数）组成。对于 HF 溶液，根据计算用 100mL 聚乙烯烧杯分别称取 5.0，25.0 和 50.0g 的 40%的 HF 溶液，并在玻璃杯搅拌的同时注入一定体积的去离子水稀释至 100mL；对于冰晶石电解质，分别称取 2.7g Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>、0.15g CaF<sub>2</sub>、0.15g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，混合均匀装入 10mL 石墨坩埚备用。至此 1mol/L、5mol/L、10mol/L 的 HF 溶液和冰晶石电解质配制完成。

酸腐蚀实验采用浸泡腐蚀法，在实验进行前，先将所有陶瓷试样放入超声波清洗机中进行清洗，干燥箱中干燥，用分析天平称量初始质量。然后，将陶瓷试样浸入装有不同摩尔浓度的 HF 溶液的聚乙烯杯中，并将杯口密封，防止空气和水蒸气渗入污染腐蚀液，再把聚乙烯杯至于 40℃恒温水浴锅，每隔 50h 取出陶瓷试样在流动的水浴中清洗试样，去除试样表面的腐蚀液和脱落的腐蚀产物，干燥后称量一次陶瓷样质量，同时更换一次腐蚀液，实验总共持续 300h。

冰晶石电解质腐蚀实验采用埋粉腐蚀法，先将陶瓷试样清洗称重，再将试样埋入装有冰晶石电解质的石墨坩埚中，最后将坩埚置于真空烧结炉中升温至 850℃，保温 5h。待冷却后将腐蚀试样放入 30%的 AlCl<sub>3</sub> 溶液中，75℃恒温水浴加热 10min，去除试样表面和空隙中残留的电解质，再将试样放入沸水中煮沸 10min，进一步去除表面和空隙中残留的电解质，经干燥后称量试样质量，实验总共进行 40h，每 5h 进行一次上述操作，更换一次电解质，直至实验结束。

采用试样腐蚀后的增重或失重率来表征其抗腐蚀性能，通过每一次的称量，最终可以计算出各个时间段试样的腐蚀失重或增重量，利用公式（1）<sup>[13]</sup>计算到的腐蚀增重（失重）率：

chinaXiv:201703.01137v1

$$\nu = \frac{\Delta m}{m_0} \times 100\% = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$\nu$  为试样腐蚀增重或失重率,  $\Delta m$  为试样腐蚀失重或增重量, mg;  $m$  为试样腐蚀后质量, mg;  $m_0$  为试样腐蚀前质量, mg。

试样腐蚀前后的表面形貌和成分分析, 利用高倍光学显微镜对腐蚀前试样表面进行观察, 利用扫描电子显微镜(FEI Q45, 美国)进行二次电子形貌观察, 再用 EDAX 能谱仪和 X 射线衍射仪进行成分分析。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 HF 溶液对复相陶瓷的腐蚀行为

$\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷分别在 1, 5 和 10 mol/L 的 HF 溶液中的腐蚀动力学曲线和腐蚀 300h 后的腐蚀失重率如图 2 所示, 由图 2a 可知, 随着腐蚀时间的延长, 陶瓷材料的腐蚀率整体呈逐渐上升的趋势, 其中, 当 HF 溶液摩尔浓度为 1 mol/L 时,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷的腐蚀速率曲线重合, 曲线较为平稳且腐蚀速率较低; 当浓度为 5 mol/L 时, 相对 1 mol/L 时两种陶瓷腐蚀速率都有所升高, 同时两者的腐蚀速率曲线基本重合, 且达到 250h 时腐蚀速率有进一步升高的趋势; 特别地, 当浓度为 10 mol/L 时, 腐蚀速率整体进一步升高, 且始终呈现升高的趋势, 在 100h 前两种陶瓷腐蚀速率曲线基本重合, 但当达到 100h 后,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷腐蚀速率明显高于  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷, 同时随腐蚀时间的延长, 有进一步增大的趋势。同时, 由图 2(b)可知, 随着腐蚀液浓度的增大, 腐蚀 300h 后总腐蚀失重率也在逐渐增大, 其中浓度为 1 mol/L、5 mol/L 时,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 失重率高于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷, 但当浓度为 10 mol/L 时,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷失重率超过了  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN, 这与腐蚀动力学曲线是吻合的。

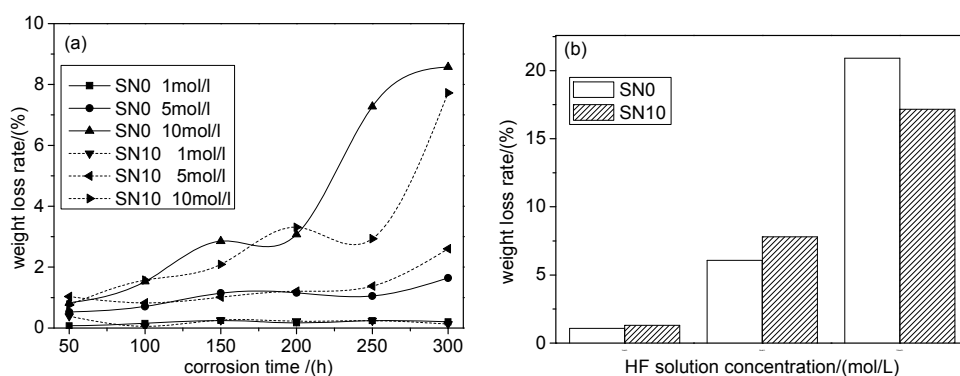


图 2 复合陶瓷在 HF 溶液中的腐蚀行为

Fig.2 The corrosion behavior of composite ceramics in HF solution (a) corrosion kinetics curve (b) 300h mass loss rate

对以上结果进行分析, 根据相关文献<sup>[1,2]</sup>可知, 氮化硅陶瓷在 HF 溶液中存在如下反应:



由以上反应可知, 随着腐蚀的进行  $\text{Si}_3\text{N}_4$  通过一系列反应, 其中 Si 原子和 N 原子不断以  $\text{NH}_3$  和  $\text{SiF}_4$  气体的形式放出, 使得  $\text{Si}_3\text{N}_4$  逐渐被消耗, 然而  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 中都是以  $\text{Si}_3\text{N}_4$  为主相, 因此整个过程



表现为失重。

图3为 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN在不同浓度HF溶液中腐蚀300h后的形貌,随着HF溶液浓度的增加,对于 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷腐蚀表面逐渐产生大量棒状晶粒和少量絮状晶粒,且棒状晶粒的尺寸逐渐减小。对棒状晶粒进行EDAX点扫(图4a)可知,图3b和c中棒状晶粒主要含Si、N、Al、Y等元素,再结合由腐蚀液过滤得到的腐蚀脱落物所做的X射线衍射分析结果(图5a)可知,主要含 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相,可以断定棒状晶粒为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。由此说明,在相同的腐蚀时间内,随腐蚀液浓度的增大, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的腐蚀愈发严重。同时,对于 $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN陶瓷腐蚀表面逐渐产生大量粒状晶粒、细棒状晶粒和少量絮状晶粒,且粒状晶粒从图3d中较大颗粒转变为图3e中细小的粒状晶粒,再到图3f中就变为细棒状晶粒。对粒状和棒状晶粒进行EDAX点扫(图4b)可知,图3d-f中的粒状和棒状晶粒主要含Si、N、Al、Y等元素,再结合由腐蚀液过滤得到的腐蚀脱落物所做的X射线衍射分析结果(图5b)可知,主要含 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相,可以断定棒状晶粒为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,由此说明,在相同的腐蚀时间内,随腐蚀液浓度的增大, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的腐蚀愈发严重,晶粒尺寸逐渐减小。对比 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷和 $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN陶瓷相同浓度下的表面形貌,可以看出 $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN陶瓷表面比 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷腐蚀更为严重,是由于 $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN陶瓷的致密度远远低于 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷,从图1未腐蚀表面形貌可以看出, $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN陶瓷表面以气孔、凹坑形貌为主,而 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷表面较为平整致密,正是 $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN陶瓷本身的形貌特征,增加了其与腐蚀液的接触面积,进而提高了腐蚀速率。

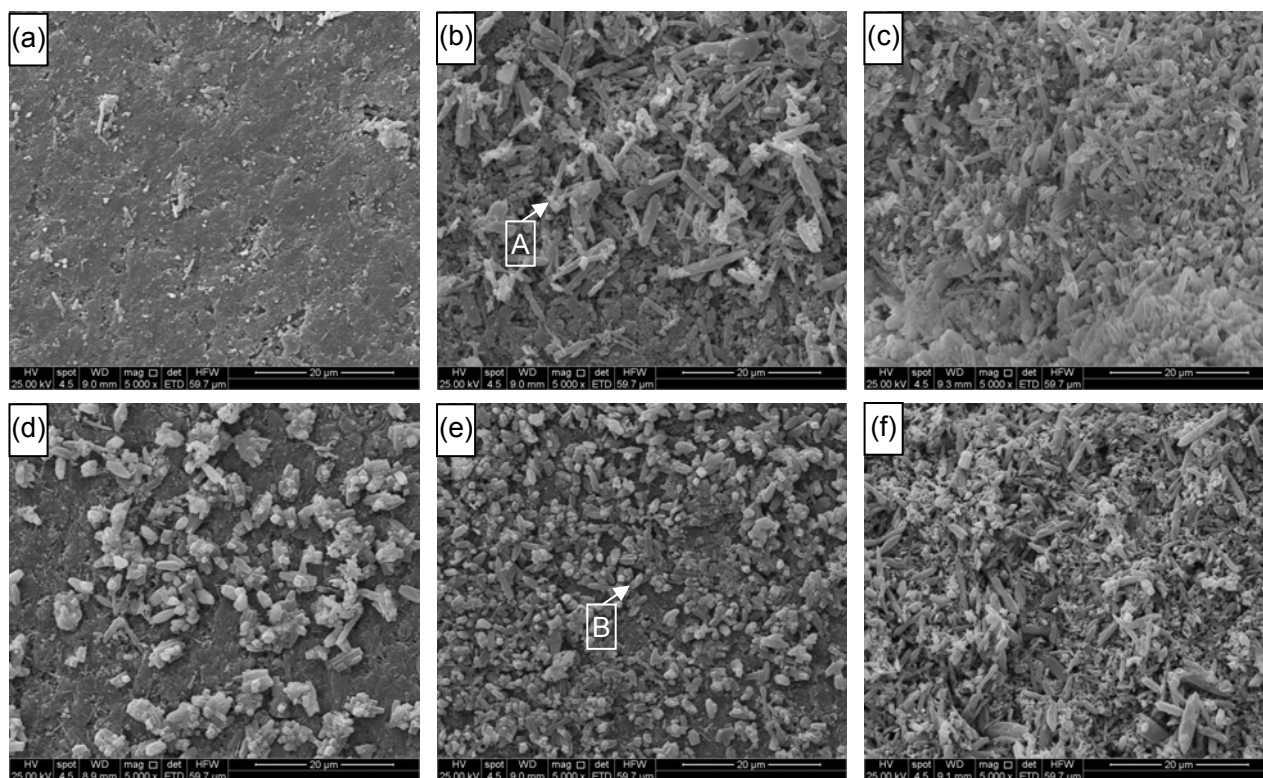


图3 复合陶瓷在HF溶液中的腐蚀表面形貌

Fig.3 The morphology of corrosion surface of composite ceramics in HF solutions

$\text{Si}_3\text{N}_4$ : (a) 1mol/L (b) 5mol/L (c) 10mol/L  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN: (d) 1mol/L (e) 5mol/L (f) 10mol/L

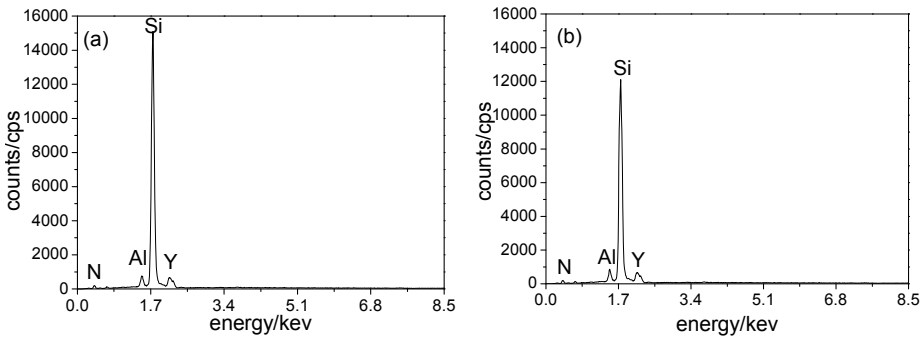


图 4 腐蚀形貌的 EDAX 分析

Fig.4 The analysis of EDAX of corrosion morphology (a) A point (b) B point

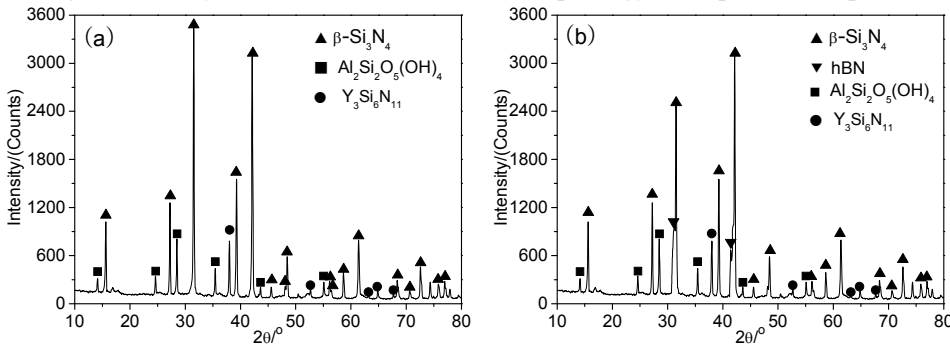


图 5 腐蚀产物的 XRD 分析

Fig.5 The XRD analysis of corrosion products (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic (b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN composite ceramic

### 3.2 熔融冰晶石电解质对复相陶瓷的腐蚀行为

$\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷分别在冰晶石电解质熔盐中的腐蚀动力学曲线和腐蚀 40h 后的腐蚀失重率如图 6 所示, 由图 6a 可知, 两种陶瓷材料在冰晶石中的腐蚀都表现为失重, 其中, 对于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷, 随着腐蚀时间的延长, 腐蚀速率逐渐升高; 对于  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷, 随着腐蚀时间的延长, 腐蚀速率逐渐降低; 当腐蚀进行到 5h 时,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷的腐蚀速率远远高于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的腐蚀速率, 随着腐蚀的进行, 两者的腐蚀速率差距逐渐缩小, 当腐蚀进行到大约 28h 时,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的腐蚀速率超过了  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷。然而, 由图 6b 可知, 腐蚀 40h 后  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷的总腐蚀失重率高于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷, 这也与腐蚀动力学曲线是基本一致的。

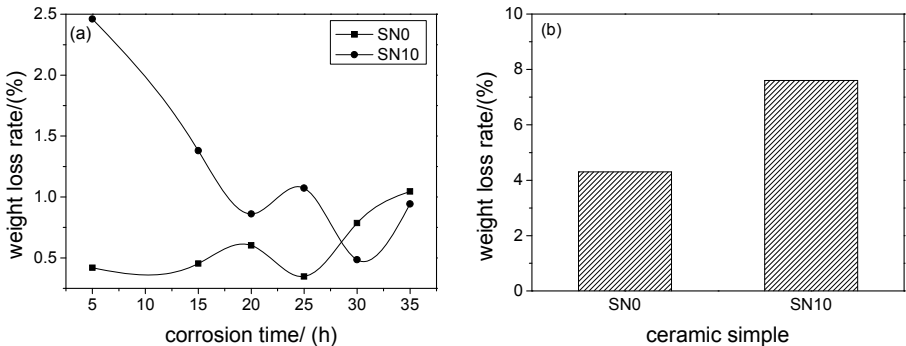


图 6 复合陶瓷在熔融电解质中的腐蚀行为

Fig.6 The corrosion kinetics of composite ceramics in molten electrolyte (a) corrosion kinetics curve (b) 40h weight loss rate

对以上结果进行分析, 根据相关文献<sup>[13-15]</sup>可知, 氮化硅陶瓷在熔融冰晶石中存在如下反应:



由以上反应可知,随着腐蚀的进行  $\text{Si}_3\text{N}_4$  通过一系列反应,其中 Si 原子和 N 原子不断以  $\text{NH}_3$  和  $\text{SiF}_4$  气体的形式放出,使得  $\text{Si}_3\text{N}_4$  逐渐被损耗,然而  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 中都是以  $\text{Si}_3\text{N}_4$  为主相,因此整个过程表现为失重。

图 7 为  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 在  $850^\circ\text{C}$  冰晶石熔盐腐蚀 40h 后的形貌,从图 7a 和 b 可以看出  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷腐蚀表面存在大量棒状晶粒拔出后留下的凹坑,以及凹坑周围还散布着一些未腐蚀掉的棒状晶粒,经 EDAX 能谱分析(图 8a)可知该棒状晶粒主要含 Si 和 N,结合 XRD 分析结果(图 9a)知主相为  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,说明棒状晶粒为  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,由此进一步证明腐蚀过程中氮化硅晶粒受到了腐蚀液的腐蚀;然而从图 7c 和 d 看出  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷腐蚀表面以尚未脱落的松散的腐蚀层和腐蚀层脱落后产生的新界面为主,分别对腐蚀层(图 7c 中 B 区域)和新界面(图 7c 中 C 区域)进行 EDAX 微区成分分析(图 8b 和 c)可知,腐蚀层和新界面都主要含 Si,结合腐蚀脱落层 XRD 分析结果(图 9b)知主相为  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,说明腐蚀层主要是  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,而且腐蚀层中的 Si 元素含量低于陶瓷基体本身,说明腐蚀层中的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  相对基体陶瓷有所减少,由此证明了腐蚀过程消耗了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  相,使腐蚀过程表现为失重。同时,对比  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷的表面形貌也可以发现,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷腐蚀表面微观结构表现紧致,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 表现较为松散,整体上  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷比  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷腐蚀严重,这是由于  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷相比  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷表面气孔和凹坑等缺陷较为密集(图 1a 和 b),将两种陶瓷浸入腐蚀介质中时,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷比表面积较大,能够与更多的腐蚀介质接触,所以腐蚀 40h 后  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷的腐蚀率远高于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷。

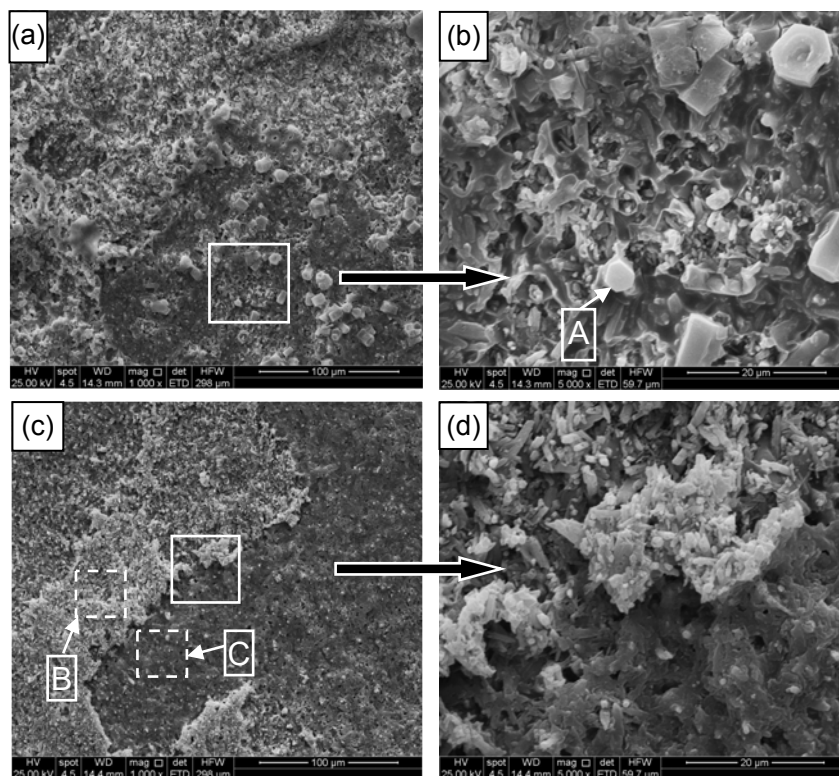




图 7 复合陶瓷在冰晶石熔盐中的腐蚀表面形貌

Fig.7 The morphology of corrosion surface of composite ceramics in cryolite in molten salt (a) morphology after corrosion of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic (b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  local amplification (c) morphology after corrosion of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN ceramic

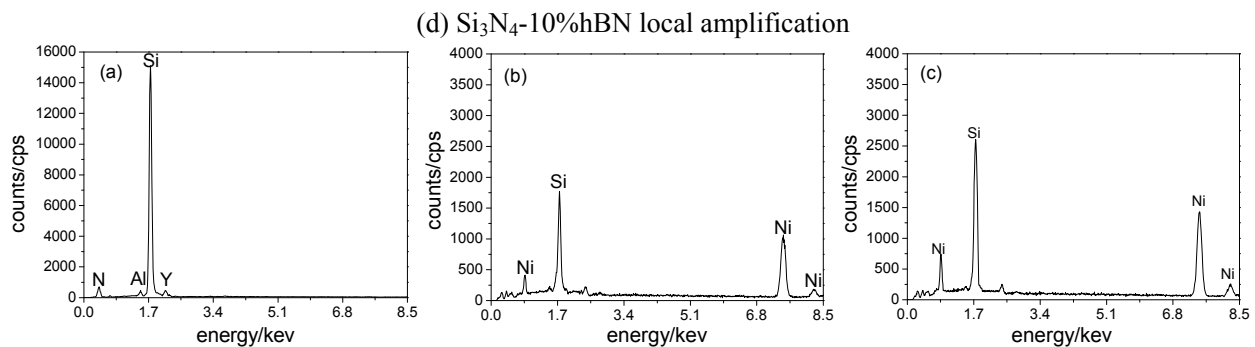


图 8 腐蚀形貌 EDAX 分析 (a) A 点 (b) B 区域 (c) C 区域

Fig.8 The analysis of EDAX of corrosion morphology (a)A point (b)B ares (c) C ares

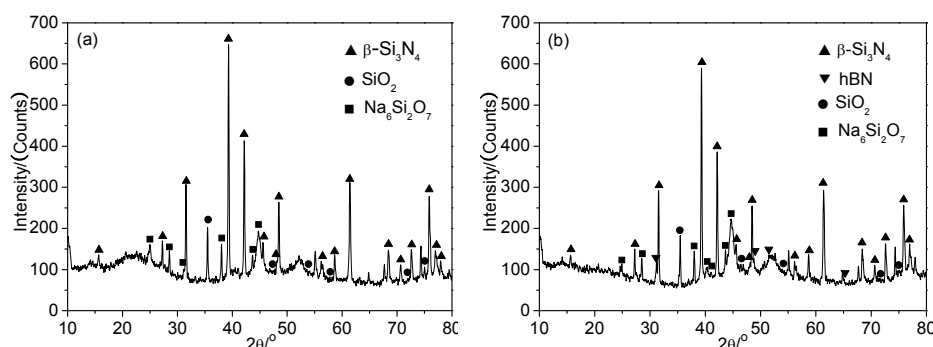
图 9 腐蚀产物的 XRD 分析 (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷 (b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 复相陶瓷

Fig.9 The XRD analysis of corrosion products (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic (b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN composite ceramic

对于腐蚀速率曲线随腐蚀时间的变化, 由于  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷相比  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷致密度相对较低, 腐蚀表面存在大量气孔和凹坑, 增加其与腐蚀液的接触面积, 所以开始时  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷腐蚀速率大于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷, 但随着腐蚀的进行, 原本平整致密的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷表面逐渐产生腐蚀留下的孔洞, 增加了其与腐蚀介质接触的面积, 当两者与腐蚀介质接触的面积相差不大时, 此时的腐蚀将主要取决于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的含量, 相同体积的陶瓷,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  含量必定大于  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷, 所以到后期  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的腐蚀速率逐渐升高且超过  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷的腐蚀速率。由两种截然不同的形貌特征可以说明,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷的腐蚀形式是以腐蚀层的形成—脱落, 产生新的陶瓷界面, 再到腐蚀层的形成—脱落, 这是一个往复进行的过程, 也是一个腐蚀急剧加重的过程, 失重的主要原因:  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒的腐蚀损耗和腐蚀层的脱落; 然而,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的腐蚀形式是以  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒的不断腐蚀, 带有孔洞的玻璃相结构被保留下来, 失重的主要原因是  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$



的腐蚀损耗所致。

## 4 结论

通过对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -10%hBN 陶瓷在 40℃ 酸 (HF 溶液) 和 850℃ 熔盐 (冰晶石) 中的腐蚀情况进行研究, 经过分析可以得到以下结论:

(1) 对于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基陶瓷, 在氢氟酸和冰晶石熔盐中腐蚀时, 都表现为失重现象, 特别是在冰晶石熔盐中的腐蚀, 与其它种类的陶瓷的腐蚀增重现象截然不同, 且失重原因都是  $\text{Si}_3\text{N}_4$  或其间接生成物  $\text{SiO}_2$  与腐蚀介质发生反应生成含 Si、N 的气体放出, 从而导致腐蚀过程呈现为失重;

(2)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基陶瓷在氢氟酸和冰晶石熔盐中腐蚀失重原因主要有两点: ①腐蚀试样本身的致密度和原始形貌。腐蚀试样表面缺陷越多, 既增加了与腐蚀介质的接触面积, 又增强了腐蚀介质对试样表面的润湿, 这都有利于加快腐蚀反应, 提高腐蚀速率, 该因素主要在腐蚀进行的初期影响较大; ②腐蚀试样本身  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的含量。在腐蚀过程中, 陶瓷中的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  相是直接的反应物,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  含量越高, 腐蚀反应越剧烈, 腐蚀速率就越高。

(3)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基复相陶瓷在氢氟酸和冰晶石熔盐中的腐蚀, 主要是  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的腐蚀。hBN 的加入并未提高其耐腐蚀性能, 主要是因为 hBN 的加入使  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -hBN 复相陶瓷原本致密结构变的较为疏松多孔, 无形之中增加了基体与腐蚀液的接触面积, 加快了腐蚀反应速率, 使腐蚀愈发严重, 其实 hBN 本身具有较好的耐腐蚀性能。

## 参考文献

- [1] 武七德, 王友兵, 吉晓莉, 叶春燕, 郑彩华. 高密度反应烧结 SiC 的耐化学腐蚀性能[J]. 润滑与密封, 2007, 02: 40
- [2] 郇昌天, 李强, 蒋丹宇. 氮化硅陶瓷的应用和酸腐蚀研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2011, 03: 3
- [3] 吴仁荣. 用于磁力驱动泵的陶瓷滚动轴承[J]. 机电设备, 1996, 02: 40
- [4] 王向东, 童小育. 磁力泵轴承耐磨损抗腐蚀的实验研究[J]. 甘肃科学学报, 2008, 03: 96
- [5] Sato T, Tokunaga Y, Endo T, et al. Corrosion of silicon nitride ceramics in aqueous HF solutions[J]. J. Mater. Sci., 1988, 23(10): 3440
- [6] Sato T, Tokunaga Y, Endo T, et al. Corrosion of silicon nitride ceramics in aqueous hydrogen chloride solutions[J]. J. Am. Ceramic Soc., 1988, 71(12): 1074
- [7] Sharkawy S W, El-Aslabi A M. Corrosion of silicon nitride ceramics in aqueous HCl and HF solutions at 27-80 C[J]. Corros. Sci., 1998, 40(7): 1119
- [8] Monteverde F, Mingazzini C, Giorgi M, et al. Corrosion of silicon nitride in sulphuric acid aqueous solution[J]. Corros. Sci., 2001, 43(10): 1851
- [9] Schilm J, Herrmann M, Michael G. Leaching behaviour of silicon nitride materials in sulphuric acid containing KF[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(8): 2319-2327
- [10] Schilm J, Herrmann M, Michael G. Corrosion of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics in aqueous solutions: part 2. Corrosion mechanisms in acids as a function of concentration, temperature and composition[J]. J. Eur. Ceramic Soc., 2007, 27(12): 3573
- [11] Herrmann M, Schilm J, Michael G, et al. Corrosion of silicon nitride materials in acidic and basic solutions

- and under hydrothermal conditions[J]. J. Eur.Ceramic Soc., 2003, 23(4): 585
- [12] 陈银娟,李强,蒋丹宇.氮化硅陶瓷的熔盐腐蚀研究进展[J].现代技术陶瓷, 2010,03:3
- [13] 曹顺华,温东强,黄和平,赵慕岳,夏彪.  $\beta$ -Sialon/SiC复合材料在冰晶石熔液中的腐蚀行为[J]. 中南矿冶学院学报,1994,02:202
- [14] 韩波,张海军,钟香崇.矾土基 $\beta$ -Sialon结合刚玉-碳化硅复合材料抗冰晶石侵蚀性能的研究[J]. 硅酸盐通报,2007,04:680
- [15] 李世斌,吕振林,高积强,金志浩. 碳化硅材料在冰晶石熔液中的侵蚀行为[J]. 中国有色金属学报,2003,06:1447
- [16] 葛山,尹玉成.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 结合SiC材料在铝电解槽中的损毁机理研究[J]. 轻金属,2008,05:58-61
- [17] Skybakmoen E,Gudbrandsen H,Stoen L.Chemical resistance of side lining materials based on SiC and carbon in cryolitic melts laboratory study[J].J. Light Met.,1999,(3):215-
- [18] 张丽鹏,于先进,李玉怀,邱竹贤. 氮化硅结合碳化硅材料的制备及在冰晶石融盐中的腐蚀行为研究[J]. 硅酸盐通报,2006,05:176